

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **84109604.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 B 67/22**

⑳ Anmeldetag: **13.08.84**

③① Priorität: **18.08.83 DE 3329846**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft**
Am Neumarkt 30
D-2000 Hamburg 70(DE)

⑦② Erfinder: **Liedek, Egon, Dr.**
Holunderweg 16
D-7300 Esslingen(DE)

⑦② Erfinder: **Ruff, Wolfgang, Dr.**
Tiefenbachstrasse 93
D-7000 Stuttgart 61(DE)

⑦② Erfinder: **Berger, Gerhard, Dr.**
Banzhaldenstrasse 24
D-7000 Stuttgart 30(DE)

⑦② Erfinder: **1Sonneborn, Hans Walter, Dr.**
Lindenfirststrasse 14/1
D-7070 Schwaebisch-Gmuend(DE)

⑦② Erfinder: **Kemper, Reinhard, Dr.**
Viernheimer Weg 41
D-6900 Heidelberg(DE)

⑦④ Vertreter: **Rämisch, Friedrich, Dr. et al,**
BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑤④ **Modifizierte Diarylidpigmente und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ Modifizierte Diarylidpigmente mit verbesserten Eigenschaften liegen vor, wenn diese neben dem Pigment (a) eine wasserlösliche Komponente aus einem symmetrisch oder asymmetrisch gebauten Kupplungsprodukt aus einer tetrazotierten 4,4'-Diamino-2, 2'-stilbendisulfosäure und Acetoacetyliden und/oder gegebenenfalls substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser modifizierten Diarylidpigmente.

Die Pigmente weisen sehr gute Farbstärken, sehr gutes Glanzverhalten und sehr gute Transparenz und insbesondere in Offsetdruckfarben ein verbessertes Druckverhalten auf.

Modifizierte Diarylidpigmente und Verfahren zu ihrer Herstellung

Diarylidpigmente stellen Disazoverbindungen dar, die durch Kuppeln eines gegebenenfalls am aromatischen Kern substituierten tetrazotierten Benzidins mit einer Kupplungskomponente hergestellt werden, die sich von einem Acetoacetarylamid oder einem 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolon ableitet. Die aus unterschiedlich substituierten Benzidinen und Kupplungskomponenten hergestellten Diarylidpigmente sind unter der Bezeichnung "Benzidingelb-" bzw. "Benzidinorange-Pigmente" bekannt und werden hauptsächlich für die Herstellung von Druckfarben verwendet. Im Hinblick auf die genannte Anwendung werden von der Anwendungstechnik hohe Anforderungen an die Eigenschaften, wie hohe Farbstärke, hoher Glanz und gute Transparenz, gestellt. Weiterhin sind Verfahren bekannt, mit denen eine Verbesserung der Anwendungseigenschaften von Benzidin-Pigmenten bezweckt werden sollen.

15

Aus der DE-PS 20 12 152 ist die Herstellung eines Disazopigmentgemisches bekannt, das durch Kupplung von tetrazotiertem 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl mit einer oder mit zwei verschiedenen unpolaren und mit einer oder mit zwei verschiedenen polaren Kupplungskomponenten der Acetoacetarylid- oder 1-Arylpyrazolon-(5)-reihe erhalten wird. Dabei enthalten die polaren Komponenten im Vergleich zu den unpolaren Komponenten eine oder zwei Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen. Die so erhältlichen Pigmentgemische leiten sich jeweils lediglich von einer Tetrazokomponente, dem 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl ab, und die gegebenenfalls Sulfonsäurereste enthaltenden polaren Gruppen stehen immer in der Kupplungskomponente.

25

In der DE-AS 21 22 521 werden modifizierte Diarylidpigmente beschrieben, die außer dem Diarylidpigment noch einen wasserlöslichen Farbstoff aus tetrazotiertem Benzidin, gekuppelt mit einem Derivat des Acetoacetanilids, des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons oder 2-Hydroxynaphthalin-3-carboxyanilids enthalten.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, modifizierte Diarylidpigmente bereitzustellen, welche die oben angegebenen Anforderungen erfüllen und die in den coloristischen und/oder anwendungstechnischen Eigenschaften den nicht modifizierten und den bekannten modifizierten Diarylidpigmenten überlegen sind.

35

Es wurde gefunden, daß in den Eigenschaften vorteilhafte modifizierte Diarylidpigmente, die a) ein Pigment aus einem tetrazotierten Benzidin gekuppelt mit Acetoacetaryliden oder gegebenenfalls am Phenylkern substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen und b) eine darin eingearbeitete

40



0139944

wasserlösliche Komponente oder deren Salz enthalten, vorliegen, wenn die wasserlösliche Komponente b) ein symmetrisch oder asymmetrisch gebautes Kupplungsprodukt einer tetrazotierten 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure (nachstehend Flavonsäure genannt) und gegebenenfalls substituierten Acetoacetaryliden und/oder gegebenenfalls im Phenylkern substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen ist.

Die Pigmente der genannten Art zeigen sehr gute Farbstärke, sehr gutes Glanzverhalten, hervorragende Transparenz und insbesondere im Offsetdruck ein verbessertes Druckverhalten. So kann zum Beispiel bei schnelllaufenden Maschinen ein lästiges Spritzen der Druckfarbe vermieden werden.

Weiterhin bereichern die neuen Pigmente und die neuen Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente die Technik, da nach den neuen Verfahren leistungsfähigere Pigmente auch in solchen Fällen erhalten werden, in denen die Leistungsfähigkeit der bekannten Verfahren begrenzt ist.

Auch Verbesserungen in den rheologischen Eigenschaften, besonders bei flüssigen Druckfarben, können durch die erfindungsgemäßen Pigmente erzielt werden. Als weiterer Vorteil der erfindungsgemäß modifizierten Diarylidpigmente ist ihre hervorragende Beständigkeit hinsichtlich der Transparenz beim Dispergieren bei höherer Temperatur zu erwähnen.

Der Anteil an der Komponente (b) in den modifizierten Diarylidpigmenten der Erfindung ist nicht kritisch, wenn eine Menge zugegen ist, die eine Verbesserung der anwendungstechnischen und/oder coloristischen Eigenschaften bewirkt. Im allgemeinen reichen - bezogen auf (a) - Mengen von 0,5 bis 5 Gew.% (b) aus. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (b) bei 1 bis 3 Gew.%, bezogen auf (a).

Man kann auch größere Mengen an (b) anwenden, jedoch bringen diese dann keine anwendungstechnischen und/oder coloristischen Vorteile mehr.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen modifizierten Diarylidpigmente außer (a) und (b) noch weitere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Harze oder deren Derivate sowie oberflächenaktive Mittel. Geeignete Zusatzstoffe gehören zum Stand der Technik. Zu den modifizierten Diarylidpigmenten gemäß der vorliegenden Erfindung zählen auch solche Diarylidpigmente (a), die aus einem oder mehreren Diarylidpigmenten bestehen und entweder durch mechanisches Mischen oder durch Mischkupplung entstanden sind. So können z.B. erfindungsgemäß modifizierte Diarylidpigmente aus den Komponenten der C.I. Pigmente Yellow 13 und 17 durch Mischkupplung synthetisiert werden.

Die den erfindungsgemäßen modifizierten Diarylidpigmenten zugrundeliegenden Diarylidpigmente (a) sind bekannt. Aus anwendungstechnischen Gründen sind vor allem die folgenden hervorzuheben:

- 05 C.I. Pigment Yellow 12, C.I. No. 21090;
C.I. Pigment Yellow 13, C.I. No. 21100;
C.I. Pigment Yellow 14, C.I. No. 21095;
C.I. Pigment Yellow 17, C.I. No. 21105;
C.I. Pigment Yellow 83, C.I. No. 21108;
- 10 C.I. Pigment Orange 34, C.I. No. 21115

sowie Mischkupplungen von tetrazotiertem 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl mit den in den vorstehend genannten Pigmenten enthaltenen Kupplungskomponenten.

15

Die neuen modifizierten Diarylidpigmente können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

- Man kann entweder (1) die wasserlösliche Komponente (b) für sich herstellen und diese dem Diarylidpigment (a) zumischen, (2) die separat hergestellte Komponente (b) der zur Herstellung des Diarylidpigmentes (a) verwendeten Tetrazolösung oder der Kupplungskomponente zugeben oder (3) die Komponente (b) zusammen mit dem Diarylidpigment (a) durch gleichzeitige Kupplung herstellen.

25

Im Falle der Verfahrensvariante (3) enthalten Pigment (a) und Komponente (b) die gleichen Kupplungskomponenten. Bei der technischen Herstellung der neuen modifizierten Diarylidpigmente hat diese Variante wirtschaftliche Vorteile, da die Herstellung in einem Eintopfverfahren erfolgt.

30

Nach der Verfahrensvariante (1) ist es möglich, modifizierte Diarylidpigmente herzustellen, bei denen das Pigment (a) und die Komponente (b) verschiedene Kupplungskomponenten aus der Reihe der Acetoacetanilide und/oder Phenylpyrazolone enthalten können.

35

Bei der Verfahrensvariante (1) ist es vorteilhaft die Komponente (b) mit einer Suspension des Pigments (a) zu mischen und dann das modifizierte Diarylidpigment zu isolieren.

- 40 Mitunter ist es vorteilhaft das modifizierte Diarylidpigment nach der Variante (2) herzustellen.

Grundsätzlich sind auch weitere Möglichkeiten der Vermischung des Diarylidpigmentes mit dem Kupplungsprodukt aus der tetrazotierten Flavonsäure möglich.

- 05 Das Kupplungsprodukt aus der tetrazotierten Flavonsäure besitzt eine vergleichsweise geringe Wasserlöslichkeit, wodurch seine Abscheidung durch Filtration möglich ist. Gleich gute Ergebnisse erhält man jedoch, wenn man alkalische Lösungen verwendet. Besonders gute Ergebnisse lassen sich mitunter erzielen, wenn das Kalziumsalz verwendet wird. Die Tatsache, daß
- 10 man durch das erfindungsgemäße Verfahren verbesserte Diarylidpigmente erhalten kann, war überraschend, da die erfindungsgemäß verwendeten Kupplungsprodukte aus tetrazotierter Flavonsäure aus coloristischer Sicht keine Farbstoffe sind und häufig einen unattraktiven bräunlichen Farbton aufweisen. Ebenfalls war es überraschend, daß trotz des bräunlichen Farb-
- 15 tons des in ausreichender Menge zugesetzten Kupplungsproduktes aus tetrazotierter Flavonsäure keine nachteiligen Farbveränderungen beim modifizierten Pigment auftreten.

- Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die im folgenden angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.
- 20

Beispiel 1

- A) Komponente (b)
- 25
- A1) Tetrazotierung
- 5,25 Gew.-Teile 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure werden in 30 Volumenteilen 1 n Natronlauge gelöst. Dazu gibt man 14,2 Volumenteile 2 n Natriumnitritlösung. Diese Mischung tropft man unter Rühren bei
- 30 0°C zu 126 Volumenteilen 0,5 n Salzsäure. Die Tetrazotierung ist nach ca. 45 min beendet. Bei Bedarf wird noch eine geringe Menge Natriumnitritlösung nachgegeben.
- A2) Kupplung
- 35 5,95 Gew.-Teile Acetoacet-2,4-dimethylanilid werden in 42 Volumenteilen 0,8 n Natronlauge gelöst und durch Zugabe von 44 Volumenteilen 0,8 n Essigsäure wieder ausgefällt. Zu dieser Suspension wird die bei der Tetrazotierung A1) erhaltene Suspension innerhalb von 30 min zuge-
- 40 tropft, wobei durch gleichzeitige Zugabe von 10 %iger Natronlauge der pH-Wert im Reaktionsmedium bei 6 gehalten wird. Die Kupplung wird bei 20°C durchgeführt.

B) Pigment

B1) Tetrazotierung

05 14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden in 830 Volumenteilen 0,4 n Salzsäure bei 0°C mit 7,7 Gew.-Teilen Natriumnitrit tetrazotiert. Überschüssiges Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Vor Kupplungsbeginn gibt man 8 % der bei der Umsetzung A) erhaltenen Suspension der Disazostilbenverbindung zur vorher geklärten Tetrazolösung.

10

B2) Kupplung

23,2 Gew.-Teile Acetoacet-2,4-dimethylanilid werden in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 160 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung aus B1) und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß zulaufen, wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab. Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge die Pigmentsuspension neutralisiert. Anschließend wird eine Lösung von 16,6 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kolophonharz in 200 Volumenteilen 0,3 n Natronlauge zugegeben, 15 min gekocht und anschließend das Harz und die saure Disazostilbenverbindung durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure bei pH 5 ausgefällt. Das Endprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet.

15

20

25

Das so modifizierte Pigment zeigte in einer Offsetfarbe eine deutlich
30 bessere Transparenz und höhere Farbstärke als ein auf dieselbe Weise hergestelltes Pigment, dem keine Disazostilbenverbindung, entsprechend Umsetzung A zugesetzt worden war. Auch zeigte das erfindungsgemäße hergestellte Pigment bei der Anreibung in einer Rührwerkskugelmühle bei höherer Temperatur einen geringeren Transparenz-Verlust. Beim Druckvorgang
35 auf einer schnellaufenden Offsetmaschine trat das unerwünschte Spritzen bei Verwendung einer Farbe, die das nach B2 hergestellte Pigment enthielt, in wesentlich geringerem Maße auf.

Beispiel 2

40

Die Umsetzungen A und B wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied, daß nach der Hitzebehandlung des Pigmentes bei Siedetemperatur das Harz und die zur Tetrazolösung B1 zugesetzte Disazostilbenverbin-

0139944

05 dung durch Zugabe einer Lösung von 3,8 Gew.-Teilen Calciumchlorid in 30 Volumenteilen Wasser gefällt wurden.

Das isolierte und getrocknete Pigment zeigte in Offsetfarben die in Beispiel 1 beschriebenen günstigen Eigenschaften, wobei das Spritzverhalten auf der Offsetmaschine noch weiter verbessert war.

Beispiel 3

10 3.1 Tetrazotierung A

0,42 Gew.-Teile 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure werden entsprechend dem in Beispiel 1, A1 (Tetrazotierung) angegebenen Verfahren tetrazotiert.

15 3.2 Tetrazotierung B

14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden in 830 Volumenteilen 0,4 n Salzsäure bei 0°C mit 7,7 Gew.-Teilen Natriumnitrit tetrazotiert. Die Tetrazolösung wird geklärt. Überschüssiges Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt.

20

3.3 Kupplung (Pigment)

23,7 Gew.-Teile Acetoacet-2,4-dimethylanilid werden in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 150 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung B und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß laufen, wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab.

30

Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge der pH-Wert der Pigmentsuspension auf 10 gestellt. Anschließend wird innerhalb von 10 min, die bei der Tetrazotierung A erhaltene Suspension zugegeben. Nun gibt man eine Lösung von 16,6 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kolophoniumharz in 200 Volumenteilen 0,3 n Natronlauge zum Reaktionsgemisch, erhitzt auf 100°C und hält die Suspension 15 min auf Siedetemperatur. Zuletzt wird durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure das Harz und die saure Disazostilbenverbindung bei pH 5 ausgefällt. Das Endprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet (modifiziertes Pigment Yellow 13).

35

40

0139944

Das Produkt zeigte in Offsetfarben die in Beispiel 1 angegebenen vorteilhaften Eigenschaften.

Beispiel 4

05

Die Synthese des modifizierten Pigmentes erfolgte wie in Beispiel 3 angegeben, jedoch wurde das modifizierte Pigment nach der Wärmebehandlung durch Zugabe einer Lösung von 3,8 Gew.-Teilen Calciumchlorid in 30 Volumenteilen Wasser gefällt. Das isolierte und getrocknete Pigment zeigte in 10 Offsetfarben die in Beispiel 2 beschriebenen günstigen Eigenschaften.

Beispiel 5

A) Komponente (b)

15

A1) Tetrazotierung

5,25 Gew.-Teile 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure werden in 30 ml 1 n Natronlauge gelöst. Dazu gibt man 14,2 Volumenteile 2 n Natriumnitritlösung. Diese Mischung tropft man unter Rühren bei 0°C zu 20 126 Volumenteilen 0,5 n Salzsäure. Die Tetrazotierung ist nach 45 min beendet. Bei Bedarf wird noch eine geringe Menge zusätzliche Natriumnitritlösung nachgegeben.

A2) Kupplung

25

5,13 Gew.-Teile Acetoacetanilid werden in 42 Volumenteilen 0,8 n Natronlauge gelöst und durch Zugabe von 44 Volumenteilen 0,8 n Essigsäure wieder ausgefällt. Zu dieser Suspension wird die bei der Tetrazotierung A1 erhaltene Suspension innerhalb von 30 min zugetropft, wobei durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge im Reaktionsmedium der pH-Wert bei 6 gehalten wird. Die Kupplung wurde bei 20°C durchgeführt. 30

B) Pigment

35

B1) Tetrazotierung

14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden in 830 Volumenteilen 0,4 n Salzsäure bei 0°C mit 7,7 Gew.-Teilen Natriumnitrit tetrazotiert. Überschüssiges Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Vor Kupplungsbeginn gibt man 12 % der bei der Umsetzung A erhaltenen Suspension der Disazostilbenverbindung zur vorher geklärten Tetrazolösung. 40

0139944

B2) Kupplung

23,2 Gew.-Teile Acetoacet-2,4-dimethylanilid werden in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 150 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung B1 und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß zulaufen, wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab. Nach beendeter Kupplung wird die Suspension auf 100°C erhitzt und 15 min beim Sieden gehalten. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet.

15 Das so modifizierte Pigment zeigte in einer Offsetfarbe eine deutlich bessere Transparenz und höhere Farbstärke als ein auf dieselbe Weise hergestelltes Pigment, dem keine Disazostilbenverbindung zugesetzt wurde.

Beispiel 6

20

6.1 Tetrazotierung

14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden in 830 Volumenteilen 0,4 n Salzsäure bei 0°C mit 7,7 Gew.-Teilen Natriumnitrit tetrazotiert. Überschüssiges Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Vor Kupplungsbeginn gibt man zur vorher geklärten Tetrazolösung 3,5 % der nach Beispiel 1A erhaltenen Suspension der Diazostilbenverbindung.

6.2 Kupplung

23,2 Gew.-Teile Acetoacet-2,4-dimethylanilid werden in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 180 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt, in der 0,5 Gew.-Teile N,N'-Pentamethyl-N-talgfett-1,3-propandiammoniumchlorid sowie 2 Gew.-Teile einer Mischung von Harzaminen, bekannt unter der Handelsbezeichnung "Amine D", gelöst sind.

Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 4,5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß zulaufen, wobei der pH-Wert konstant bei 4,5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab.

05 Nach beendeter Kupplung wird die Pigmentsuspension auf 100°C erhitzt und 30 min auf Siedetemperatur gehalten. Das Endprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet. Das so gewonnene, modifizierte Pigment besitzt in einem Tiefdruckfirnis auf Nitrocellulosebasis bei 8 %iger Pigmentierung nach 60-minütiger Anreibung in einem "Red Devil" ein deutlich günstigeres Fließverhalten und auf Polyethylenfolie einen höheren Glanz sowie eine bessere Lasur, als ein ohne Zusatz der Disazostilbenverbindung hergestelltes Pigment.

10

Beispiel 7

7.1 Tetrazotierung A

15 0,42 Gew.-Teile 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure werden entsprechend dem in Beispiel 1, A1 (Tetrazotierung) angegebenen Verfahren tetrazotiert.

7.2 Tetrazotierung B

20 14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden entsprechend dem in Beispiel 3, Tetrazotierung B, angegebenen Verfahren tetrazotiert.

7.3 Kupplung

25 20,4 Gew.-Teile Acetoacetanilid werden in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 150 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung B und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß laufen.
30 wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab. Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge der pH-Wert der Pigmentsuspension auf 10 gestellt. Anschließend wird innerhalb von
35 10 min die bei der Tetrazotierung A erhaltene Suspension zugegeben. Nun gibt man eine Lösung von 15,3 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kolophonharz in 190 Volumenteilen 0,3 n Natronlauge zum Reaktionsgemisch, erhitzt auf 100°C und hält die Suspension 15 min beim Sieden. Zuletzt wird durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure das Harz und
40 die saure Disazostilbenverbindung bei pH 5 ausgefällt. Das Pigment wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet.

Das so modifizierte Pigment zeigte in einer Offsetfarbe eine deutlich bessere Transparenz und höhere Farbstärke als ein in gleicher Weise hergestelltes Pigment, dem keine Disazostilbenverbindung zugesetzt wurde. Beim Anreiben in einer Rührwerkskugelmühle unter Temperaturbeanspruchung zeigte das erfindungsgemäße Pigment einen geringeren
05 Transparenzverlust. Beim Drucken auf einer schnellaufenden Offsetmaschine trat das unerwünschte Spritzen bei Verwendung einer mit dem erfindungsgemäßen Pigment pigmentierten Farbe in wesentlich geringem Maße auf.

10

Beispiel 8

Die Synthese des Pigmentes erfolgte wie in Beispiel 7 angegeben, jedoch wurde das Pigment nach der Wärmebehandlung das Harz und die Disazostilben-
15 verbindung in der Wärme durch Zugeben einer Lösung von 3,5 Gew.-Teilen Calciumchlorid in 30 Volumenteil Wasser ausgefällt.

Das isolierte und getrocknete Pigment zeigte in Offsetfarben die in Beispiel 7 beschriebenen günstigen Eigenschaften, wobei das Spritzverhalten
20 beim Drucken auf der Offsetmaschine noch weiter verbessert war.

Beispiel 9

9.1 Tetrazotierung

25 14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl werden in 830 Volumenteilen 0,4 n Salzsäure bei 0°C mit 7,7 Gew.-Teilen Natriumnitrit tetrazotiert. Überschüssiges Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt. Vor Kupplungsbeginn gibt man 8 % der in Beispiel 5A erhaltenen Suspension der Disazostilbenverbindung zur vorher geklärten Tetrazolösung.
30

9.2 Kupplung

20 Gew.-Teile Acetoacetanilid werden in 150 Volumenteil 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß werden 150 Volumenteil 0,5 n
35 Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß laufen, wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten
40 wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab. Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge die Pigmentsuspension neutralisiert. Anschließend wird eine Lösung von 6,3 Gew.-Teilen

teilweise hydriertem Kolophoniumharz in 80 Volumenteilen 0,3 n Natron-
lauge zugegeben, auf 100°C erhitzt und 15 min beim Sieden gehalten.
Dann wird das Harz und die saure Disazostilbenverbindung durch Zugabe
von 10 %iger Salzsäure bei pH 5 ausgefällt. Das Produkt wird abfil-
05 triert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet. Das
erhaltene modifizierte Pigment unterscheidet sich in seinen colori-
stischen und drucktechnischen Eigenschaften von einem entsprechend,
jedoch ohne Zusatz der Disazostilbenverbindung hergestellten Pigment
wie das nach Beispiel 7 erhaltene Pigment von dem entsprechenden Ver-
10 gleichspigment.

Beispiel 10

Das in Beispiel 3 beschriebene Verfahren zur Herstellung des modifizier-
15 ten C.I. Pigment Yellow 13 wurde auf C.I. Pigment Yellow 14 übertragen,
wobei folgende Einsatzstoffe verwendet wurden:

10.1 Teträzotierung A und B wurde wie in Beispiel 3 durchgeführt.

20 10.2 Kupplung:

Anstelle von 23,7 Gew.-Teilen Acetoacetat-2,4-dimethylanilid werden
22,0 Gew.-Teile Acetoacet-2-methylanilid, anstelle von 16,6 Gew.-Tei-
len teilweise hydriertem Kollophoniumharz 16,0 Gew.-Teile desselben
Harzes angewendet. Das erhaltene modifizierte Pigment zeigte in
25 einer Offsetdruckfarbe ähnlich günstige Eigenschaften wie das in
Beispiel 1 beschriebene.

Beispiel 11

30 Das in Beispiel 3 beschriebene Verfahren zur Herstellung des modifizier-
ten C.I. Pigment Yellow 13 wurde in diesem Beispiel auf C.I. Pigment
Yellow 83 übertragen.

Teträzotierung A und B wurde wie in Beispiel 3.1 und 3.2 angegeben durch-
35 geführt.

Die Kupplung erfolgte entsprechend den Angaben in Beispiel 3.3, jedoch
wurden anstelle von 23,7 Gew.-Teilen Acetoacetat-2,4-dimethylanilid 32,2
Gew.-Teile Acetoacet-2,5-dimethoxy-4-chloranilid, anstelle einer Lösung
40 von 16,6 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kollophoniumharz in 200 Volumen-
teilen 0,3 n Natronlauge wurden 11,3 Gew.-Teile dieses Harzes in 140 Vo-
lumenteil 0,3 n Natronlauge angewendet. Das erhaltene Pigment zeigte in

einer Offsetfarbe die gleichen günstigen Eigenschaften wie das in Beispiel 1 beschriebene Pigment.

Beispiel 12

05

Das in Beispiel 3 beschriebene Verfahren zur Herstellung des modifizierten C.I. Pigments Yellow 13 wurde auf C.I. Pigment Orange 34 übertragen, wobei folgende Einsatzstoffe verwendet wurden:

10 12.1 Tetrazotierung A und B wurde wie in Beispiel 3.1 und 3.2 durchgeführt.

12.2 Kupplung

15 Anstelle von 23,7 Gew.-Teilen Acetoacet-2,4-dimethyl-anilid wurden 22,0 Gew.-Teile 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) eingesetzt. Die Kupplung des tetrazotierten 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyls wurde bei pH 4,5, die anschließende Kupplung der tetrazotierten 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure bei pH 11 durchgeführt.

20 Abweichend von Beispiel 3 wurde die Pigmentsuspension nicht geharzt, sondern nach beendeter Kupplung durch Zugabe von verd. Salzsäure sofort auf pH 5 gestellt, anschließend auf 100°C erhitzt und 20 min beim Sieden gehalten.

25 Das Produkt zeigte in einer Offsetfarbe gegenüber einer Probe, die kein Kupplungsprodukt aus tetrazotierter 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure und 1-p-Tolyl-3-methylpyrazolon-(5) enthielt, deutlich bessere Lasur und höhere Farbstärke.

30 Beispiel 13

13.1 Tetrazotierung

14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl wurden entsprechend dem in Beispiel 3.2, Tetrazotierung, angegebenen Verfahren tetrazotiert.

35

13.2 Kupplung

40 Eine Mischung von 22,0 Gew.-Teilen Acetoacet-2,4-dimethylanilid und 1,2 Gew.-Teilen Acetoacet-2-methoxyanilid wurde in 150 Volumenteilen 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß wurden 150 Volumenteile 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gibt nun soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wird. Anschließend läßt man gleichzeitig die Tetrazolösung

und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß laufen, wobei der pH-Wert konstant bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wird. Nach Zugabe der gesamten Kupplungskomponente sinkt der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab. Nach beendeter Kupplung wird durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge der pH-Wert der Pigmentsuspension auf 10 eingestellt. Anschließend werden 12 % der in Beispiel 1A erhaltenen Suspension der Disazostilbenverbindung und dann eine Lösung von 26,2 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kolophonharz in 320 Volumenteil 0,3 n Natronlauge zugegeben. Die Suspension wird auf 100°C erhitzt und 15 min beim Sieden gehalten. Zuletzt wird durch Zugabe von 10 %iger Salzsäure das Harz und die saure Disazostilbenverbindung bei pH 5 gefällt. Das Endprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet. Das erhaltene modifizierte Pigment zeigte in einer Offsetfarbe die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie das in Beispiel 1 beschriebene Pigment.

Beispiel 14

- 20 14.1 Tetrazotierung A
0,42 Gew.-Teile 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl wurden in 20 Volumenteil 0,4 n Salzsäure mit 0,24 Gew.-Teilen Natriumnitrit bei 0°C tetrazotiert.
- 25 14.2 Tetrazotierung B
14 Gew.-Teile 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl wurden entsprechend Beispiel 3.2, Tetrazotierung, tetrazotiert.
- 30 14.3 Kupplung
20,6 Gew.-Teile Acetoacetanilid wurden in 155 Volumenteil 1,5 n Natronlauge gelöst. Im Kupplungsgefäß wurden 155 Volumenteil 0,5 n Essigsäure vorgelegt. Man gab soviel der alkalisch gelösten Kupplungskomponente zur Essigsäure, daß ein pH-Wert von 5 erreicht wurde. Anschließend ließ man gleichzeitig die Mischung der Tetrazolösungen A + B und die restliche Lösung der Kupplungskomponente in das Reaktionsgefäß laufen, wobei der pH-Wert bei 5 und die Temperatur bei 20°C gehalten wurde. Nach Zugabe der Kupplungskomponente sank der pH-Wert bei Zugabe der restlichen Tetrazolösung auf 3,5 ab.
- 35
- 40 Nach beendeter Kupplung wurde durch Zugabe von 10 %iger Natronlauge der pH-Wert der Pigmentsuspension auf 10 gestellt und anschließend wurden 8 % der nach Beispiel 5A erhaltenen Suspension der Disazo-

05 stilbenverbindung sowie eine Lösung von 4,1 Gew.-Teilen teilweise hydriertem Kolophoniumharz in 50 Volumenteiln 0,3 n Natronlauge zur Pigmentsuspension gegeben. Das Gemisch wurde auf 100°C erhitzt und 30 min beim Sieden gehalten. Zuletzt wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure pH 5 eingestellt, weitere 15 min bei 100°C gerührt; durch Zugeben von kaltem Wasser wurde das Gemisch auf 60°C abgekühlt, das Pigment filtriert und ausgewaschen. Der Preßkuchen wurde bei 50 bis 60°C getrocknet. Das erhaltene modifizierte Pigment ist im Farbton rotstichiger als das nach Beispiel 7 erhaltene bei sonst in Offsetdruckfarben praktisch gleich guten Eigenschaften.

10

Patentansprüche

- 05 1. Modifizierte Diarylidpigmente, enthaltend (a) ein Pigment, das aus einem tetrazotierten Benzidin, gekuppelt mit Acetoacetaryliden oder einem gegebenenfalls am Phenylkern substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und (b) eine darin eingearbeitete wasserlösliche Komponente oder deren Salz, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Komponente (b) ein symmetrisch oder asymmetrisch gebautes Kupplungsprodukt einer tetrazotierten 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure und gegebenenfalls substituierten Acetoacetaryliden und/oder 10 gegebenenfalls im Phenylkern substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen ist.
- 15 2. Modifiziertes Diarylidpigment gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Kupplungsprodukt (b) oder dessen Salz die gleiche Kupplungskomponente enthält wie das Pigment aus tetrazotiertem, gegebenenfalls substituiertem, Benzidin.
- 20 3. Modifiziertes Diarylidpigment gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Komponente (b) ein Kupplungsprodukt der tetrazotierten 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure ist.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung des modifizierten Diarylidpigmentes gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Kupplungsprodukt (b) bzw. dessen Salz entweder der zur Pigmentherstellung verwendeten Tetrazolösung, der Kupplungskomponente oder dem bereits gebildeten Pigment (a) zugegeben wird.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Diarylidpigmentes gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des wasserlöslichen Kupplungsproduktes (b) im gleichen Reaktionsmedium wie das des Pigmentes (a) erfolgt, indem man eine tetrazotierte 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfosäure vor, während oder nach der Kupplung des Pigmentes zu einem Überschuß der Kupplungskomponente des Pigmentes gibt. 35